

Влияние поверхности на транспортные явления в пленках $\text{PbSnTe}:\text{In}/\text{BaF}_2$

© А.Н. Акимов¹, А.Э. Климов^{1,2}, С.П. Супрун¹, В.С. Эпов^{1,¶}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный технический университет, 630073 Новосибирск, Россия

¶ E-mail: epov@isp.nsc.ru

(Получена 27 апреля 2017 г. Принята к печати 12 мая 2017 г.)

Рассмотрено влияние поверхности на вольт-амперные характеристики структур на основе пленок $\text{PbSnTe}:\text{In}$ без магнитного поля и в магнитном поле $B \leq 4$ Тл разной ориентации, в том числе в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом. Анализ особенностей экспериментальных данных, полученных как при разном направлении магнитного поля, так и при послойном травлении пленок, показал, что вклад свободной поверхности пленок и границы с подложкой в транспортные явления существенно различен и может быть обусловлен различием параметров центров локализации вблизи этих поверхностей.

DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45113.28

1. Введение

Твердый раствор теллуридов свинца и олова $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (PbSnTe) является узкозонным полупроводником. При гелиевых температурах ширина запрещенной зоны E_g (в эВ) PbSnTe определяется соотношением [1]

$$E_g(x) \approx 0.19 - 0.543x. \quad (1)$$

Из (1) следует, что E_g обращается в нуль при $x \approx 0.35$. При этом происходит инверсия зоны проводимости и валентной зоны в точке L_6 зоны Бриллюэна. Собственные точечные дефекты в PbSnTe электрически активны, а их энергия ионизации мала. Вследствие особенностей фазовых диаграмм концентрация таких дефектов велика при любых методах получения PbSnTe . Поэтому без дополнительного легирования при любых составах (включая PbTe и SnTe) и температурах концентрация свободных носителей заряда (КСНЗ) в PbSnTe остается высокой — не менее 10^{16} – 10^{17} см^{-3} или даже выше, до 10^{18} – 10^{19} см^{-3} . Легирование PbSnTe индием с концентрацией $\sim (0.1\text{--}2)$ ат% резко изменяет его свойства. В частности, в этом случае в диапазоне составов с $x \approx 0.22\text{--}0.29$ ($E_g \approx 0.033\text{--}0.070$ эВ) уровень Ферми находится внутри запрещенной зоны $\text{PbSnTe}:\text{In}$ [2]. Вблизи середины указанного диапазона ($E_g \approx 0.05$ эВ) уровень Ферми лежит глубоко в запрещенной зоне, КСНЗ близка к собственной и может быть $< (10^8\text{--}10^{12})$ см^{-3} уже при температурах $T < 15$ К. При меньших температурах измерить КСНЗ методом эффекта Холла обычно не удается из-за чрезвычайно высокого удельного сопротивления ρ , которое при $T = 4.2$ К сравнимо с ρ обычных диэлектриков. По сути добавление индия в PbSnTe превращает узкозонный полупроводник (с длиной волны края фундаментального поглощения > 20 мкм) с высокой проводимостью в узкозонный диэлектрик с пренебрежимо малой равновесной проводимостью вблизи $T = 4.2$ К. Одновременно резко

увеличивается характерное время релаксации фототока в области фундаментального поглощения, которое может достигать часов и суток при $T = 4.2$ К (эффект задержанной фотопроводимости).

Для объяснения столь резкого отличия свойств легированного индием $\text{PbSnTe}:\text{In}$ по сравнению с нелегированным используется ряд моделей, описанных, например, в обзоре [2]. Рассматриваются возможность „залечивания“ электрически активных вакансий металла при встраивании индия на их место и переменная валентность индия. Предполагается возможность образования метастабильных центров, параметры которых могут зависеть от деформации ближайшего кристаллического окружения в решетке. Анализируется возможность образования „хвостов“ состояний в запрещенной зоне PbSnTe , представляющего собой неупорядоченную систему вследствие того, что он является твердым раствором. Вместе с тем все перечисленные модели рассматривают достаточно однородную среду, содержащую точечные дефекты с определенными свойствами. В моделях не учитывается не только возможность образования в $\text{PbSnTe}:\text{In}$ микро- и наноразмерных областей с составом, существенно отличающимся от среднего (например, кластеров соединений индия и теллура, на что указано в [3]), но и возможное влияние поверхности и приповерхностных слоев на усредненные свойства $\text{PbSnTe}:\text{In}$. Последнее может проявляться особенно сильно в тонких пленках. Необходимо отметить, что чрезвычайно большая величина статической диэлектрической проницаемости PbSnTe — примерно от 400 для PbTe до 2000–4000 и более при $x > 0$ — крайне осложняет применение для исследования поверхности $\text{PbSnTe}:\text{In}$ вольт-фарадных измерений и эффекта поля.

Особый интерес к процессам на поверхности или вблизи нее связан с тем, что в настоящее время ведутся интенсивные исследования свойств PbSnTe как топологического кристаллического изолятора с дираковскими поверхностными состояниями (см., например, [4–6]).

Электрофизические свойства, обусловленные такими состояниями, могут проявляться в транспортных явлениях не только в „чистом“ виде, но и в комбинации с другими особенностями, обусловленными границами образцов.

Целью данной работы было исследование влияния поверхности на транспортные явления в пленках PbSnTe:In , в том числе в режиме тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ), а также на величины концентрации и подвижности носителей заряда, определяемые из эффекта Холла.

2. Образцы и методика эксперимента

Измерения проводились на структурах, изготовленных на основе монокристаллических пленок PbSnTe:In микрометровой толщины, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на подложках (111) BaF_2 . Выбирался состав пленок, при котором уровень Ферми находится в запрещенной зоне. Достаточно подробно технология получения таких пленок изложена в [7]. Там же описан ряд особенностей пленок, связанных с их однородностью по площади и толщине. Монокристалличность исследованных образцов подтверждалась как данными по дифракции быстрых электронов на отражение в процессе роста, так и высокими значениями подвижности носителей заряда. Для исследований выбирались образцы с характерными значениями подвижности при низких температурах, $\sim 10^4 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и более. Для определения концентрации и подвижности носителей заряда измерялся эффект Холла на стандартных структурах с размерами рабочей области $0.05 \times 0.02 \text{ см}$ вдоль и поперек тока соответственно. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) в режиме ТОПЗ проводились на структурах, детально описанных, например, в [8]. Структуры представляли собой два нанесенных на поверхность пленки металлических электрода (обычно индиевых), разделенных зазором длиной $\sim 0.2 \text{ см}$, шириной от $0.003 \text{ до } \sim 0.1 \text{ см}$. Там же [8] приведена схема вращения образца в магнитном поле с индукцией $B \leq 4 \text{ Тл}$ вокруг трех различных осей. При всех измерениях вектор электрического поля \mathbf{E} лежал в плоскости подложки и был направлен от одного электрода к другому. Соответственно во всех случаях вектор нормали к плоскости подложки $\mathbf{n} \perp \mathbf{E}$. Для первой оси вращения (ось № 1) всегда вектор магнитного поля $\mathbf{B} \perp \mathbf{E}$, т.е. вектор \mathbf{B} „вращался“ в плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{E} и параллельной зазору между электродами. Во втором случае ось вращения образца (ось № 2) была параллельна \mathbf{n} . В этом случае вектор \mathbf{B} „вращался“ параллельно плоскости подложки. Наконец, в третьем случае ось вращения образца (ось № 3) была направлена вдоль зазора между электродами, что соответствовало „вращению“ \mathbf{B} в плоскости, параллельной одновременно \mathbf{E} и \mathbf{n} .

Основные особенности измерений воспроизводились на различных образцах с указанными выше параметрами. Образцы размещались в экранированных от фонового излучения металлических камерах непосредственно в жидком гелии.

3. Экспериментальные результаты

В режиме ТОПЗ в максимальном магнитном поле $B = 4 \text{ Тл}$ при достаточно большом напряжении на образцах U при вращении образцов вокруг оси № 1 ток всегда был меньше тока при $B = 0$. Самое значительное уменьшение тока, выше 10^4 раз, наблюдалось при ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{n}$ (\mathbf{B} перпендикулярно поверхности пленки). Как и следовало ожидать, при такой ориентации ток практически не изменялся при изменении направления \mathbf{B} на противоположное. Наименьшее снижение тока при большом U наблюдалось, когда вектор \mathbf{B} был направлен вдоль зазора между электродами (т.е. лежал в плоскости подложки). В этом случае смена направления \mathbf{B} на противоположное приводила к изменению тока до 100 раз (в зависимости от выбранных образцов и режимов измерений). Эти два характерных направления \mathbf{B} соответствовали случаям, когда магнитное поле отклоняло носители заряда либо к свободной поверхности, либо к границе с подложкой. Вблизи этих направлений форма угловых зависимостей тока также резко различалась, однако в данной работе мы это обсуждать не будем. На рис. 1, *a* показана серия зависимостей тока при разных значениях U от напряженности магнитного поля, $I(B)$, в полулогарифмическом масштабе для одного из образцов и двух указанных выше характерных направлений \mathbf{B} . Межэлектродное расстояние равнялось 0.0064 см . Положительные значения B соответствуют отклонению носителей заряда к свободной поверхности пленки, отрицательные — к границе с подложкой. Величины напряжения U на структуре указаны рядом с кривыми. На рис. 1, *b* в увеличенном масштабе показана зависимость $I(B)$ при $U = 2.7 \text{ В}$. На рис. 1, *c* приведен фрагмент этой кривой в выделенном интервале магнитного поля. Зависимости хорошо воспроизводились от измерения к измерению.

Из приведенного рисунка видно, что зависимости $I(B)$ асимметричны относительно направления \mathbf{B} при любой величине поля. При напряжении $U > 3 \text{ В}$ (три верхних кривых на рис. 1, *a*) ток в магнитном поле уменьшается при любой его величине. При меньших значениях U имеются области B с увеличением тока (отрицательное магнетосопротивление). При минимальном значении $U = 2.1 \text{ В}$ магнетосопротивление отрицательное (рост тока) при любом значении B . На зависимостях имеется большое количество особенностей, более ярко выраженных при меньших значениях U и качественно различных для $B > 0$ и $B < 0$.

На рис. 2 показана серия ВАХ для другого образца без магнитного поля (*a*) и в магнитном поле $B = 0.22 \text{ Тл}$ в геометрии $\mathbf{B} \parallel \mathbf{n}$ (*b*) при последовательном удалении верхней части пленки химическим травлением. Там же приведена зависимость сопротивления R_0 на линейном участке ВАХ (при $U < 0.1 \text{ В}$) от толщины удаленного слоя в отсутствие магнитного поля и при $B = 0.22 \text{ Тл}$ (*c*). Эти результаты так же получены на структуре, предназначенной для измерения ТОПЗ. Межэлектродное расстояние составляло $\sim 0.03 \text{ см}$,

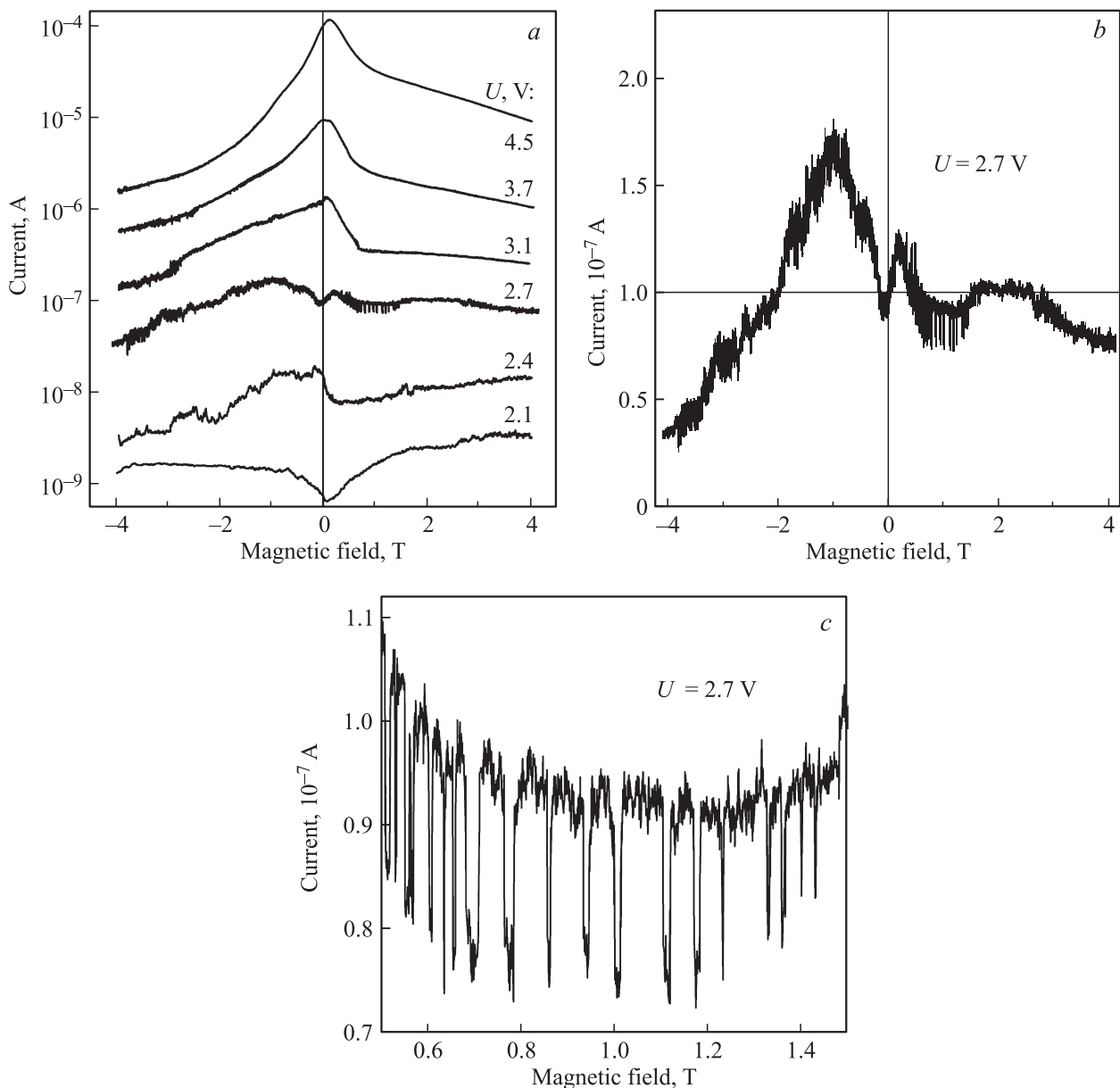


Рис. 1. Зависимости тока от магнитного поля в режиме ТОПЗ при направлении \mathbf{V} вдоль межэлектродного зазора. При $B > 0$ носители заряда отклоняются магнитным полем к свободной поверхности пленки, при $B < 0$ — к границе с подложкой. *a* — серия зависимостей при разных напряжениях на структуре, *b* — зависимость при $B = 2.7$ В в увеличенном масштабе, *c* — фрагмент этой зависимости в выделенной области B .

длина зазора ~ 0.2 см, исходная толщина пленки $d = 1.1$ мкм. Использовался 8%-й бромисто-водородный травитель, скорость травления составляла ~ 1.8 мкм/мин. На рис. 2, *a, b* стрелками показаны направления уменьшения толщины пленки при травлении.

Мотивацией проведения данной серии измерений являлся ряд необычных свойств пленки, из которой был изготовлен образец. Так, наблюдалось переключение образца из „низкоомного“ в „высокоомное“ состояние с характерными сопротивлениями $\sim (1-5)$ кОм и ~ 1 МОм соответственно. Переключение происходило при приложении к образцу напряжения $> (15-20)$ В, после чего высокоомное состояние сохранялось и в

области малых напряжений. Измерения эффекта Холла показали, что как в низкоомном, так и в высокоомном состоянии, когда концентрация электронов была $\sim (5-8) \cdot 10^{17}$ и $\sim (2-10) \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$ соответственно, подвижность электронов была достаточно высока. Она возрастала с увеличением тянущего электрического поля E , в низкоомном состоянии достигала $\mu \approx 6000$ см $^2 \cdot$ В $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ при $E = 40$ В/см, а в высокоомном — $\mu \approx 11300$ см $^2 \cdot$ В $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ при $E = 540$ В/см. При этом в низкоомном состоянии концентрация электронов падала примерно в 1.5 раза при $E = 40$ В/см по сравнению с $E = 0$, а в высокоомном увеличивалась до 5 раз при $E = 540$ В/см.

На кривых ВАХ в области $U > 0.5-1.0$ В наблюдался ряд интересных особенностей. Среди них были участки с отрицательной дифференциальной проводимостью, положение и форма которых зависели от магнитного поля

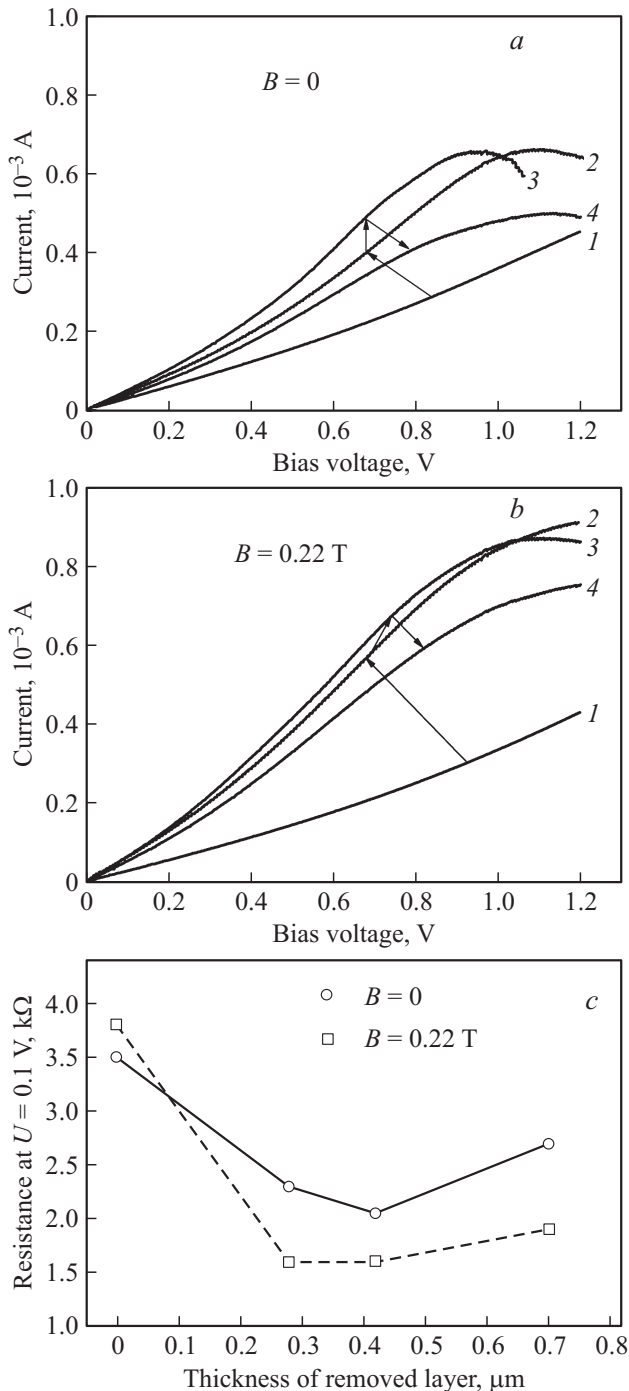


Рис. 2. ВАХ образца без магнитного поля (а), при $B = 0.22$ Тл (б), а также зависимость сопротивления образца на участке $U \leq 0.1$ В от толщины удаленного верхнего слоя пленки без магнитного поля и при $B = 0.22$ Тл (с). а, б: направления по стрелкам соответствуют последовательному уменьшению толщины пленки; 1 — исходный образец толщиной 1.1 мкм, 2–4 — суммарная толщина стравленного слоя 0.28 (2) 0.42 (3), 0.70 мкм (4).

и от направления изменения напряжения. Кроме этого, на кривых ВАХ наблюдались воспроизводимые серии из 10–12 последовательных особенностей в виде изменения наклона ВАХ, разделенных практически одинаковым интервалом по напряжению $\Delta U \approx 0.2$ В.

Серия измерений с травлением поверхности образца была выполнена для выяснения влияния поверхности на наблюдаемые необычные свойства данной пленки.

Как видно из рис. 2, по мере удаления верхнего слоя кривые ВАХ претерпевают достаточно неожиданную трансформацию. Так, сопротивление образца на начальном линейном участке ВАХ меняется немонотонно и, более того, после первых двух травлений уменьшается или по крайней мере не увеличивается. Из рис. 2, с также видно, что на исходном образце наблюдалось обычное „положительное“ магнетосопротивление, в то время как стравливание верхнего слоя вело к появлению „отрицательного“ магнетосопротивления, величина которого зависела от толщины удаленного слоя. При больших значениях напряжения соотношение токов без магнитного поля и в магнитном поле также меняется сложным и немонотонным образом по мере удаления верхнего слоя.

4. Обсуждение результатов

Зависимости тока в режиме ТОПЗ от величины и напряженности магнитного поля, приведенные на рис. 1, качественно и количественно различны при отклонении носителей заряда к свободной поверхности пленки PbSnTe:In и к границе пленки с подложкой, что указывает на существенно разное состояние этих границ. В теории ТОПЗ в твердых телах, изложенной для однородных образцов в [9], величина тока задается концентрацией свободных носителей заряда, которая связана с заполнением уровней ловушек при выбранном напряжении смещения. В простейшем случае одиночного уровня особенности ВАХ будут определяться его концентрацией и энергией ионизации. В работе [10] отмечается, что в PbSnTe:In может присутствовать несколько типов ловушек с различными параметрами, а в [11] показано, что серия особенностей на ВАХ может быть объяснена непрерывным или квазинепрерывным энергетическим спектром ловушек в запрещенной зоне PbSnTe:In . Предпосылкой для существования такого спектра являются, в частности, макроскопические флуктуации состава PbSnTe:In (с характерным размером > 10 нм), на возможность существования которых указывалось, например, в [3]. В пленках [7] подобные флуктуации наблюдались экспериментально. Очевидно, что независимо от природы ловушки, ее параметры (включая энергию ионизации) должны быть в той или иной степени связаны с составом „матрицы“, в которой находится конкретная ловушка. Особенности технологии МЛЭ ведут также и к заметной слоистой неоднородности состава пленок, что является одной из предпосылок неравномерного распределения ловушек разного типа по толщине пленки.

Таким образом, реальная пленка PbSnTe:In , полученная методом МЛЭ, может содержать неоднородно распределенные по толщине ловушки (центры локализации), которые имеют различные параметры.

Отметим, что при монополярной инжекции в режиме ТОПЗ происходит нарушение электронейтральности объема пленки с появлением поперечной компоненты электрического поля E_{\perp} . По оценкам, в использованной геометрии образцов, когда межэлектродное расстояние много больше толщины пленок, $E_{\perp} \sim E_{\parallel} d/l$, где E_{\parallel} — тянущее электрическое поле, d — толщина пленки, l — межэлектродное расстояние. Отсюда величина E_{\perp} может превышать 10 В/см и сравнима с величиной „холловского“ поля в исследованном диапазоне напряжения смещения и величины магнитного поля. Таким образом, слой, в котором происходит преимущественное протекание тока вдоль пленки, определяется комбинацией воздействия поперечного электрического и магнитного полей. При этом его величина будет связана с параметрами и заполнением ловушек, расположенных именно в этом слое.

В рамках такой модели разнообразие поведения магнитопольных зависимостей, представленных на рис. 1, на качественном уровне может быть объяснено многообразием параметров ловушек, расположенных в том числе вблизи поверхностей пленок.

С этой концепцией хорошо согласуются результаты по трансформации ВАХ образцов при последовательном удалении слоев пленки PbSnTe:In со стороны свободной поверхности, представленные на рис. 2. Из них следует, что параметры верхнего слоя существенно отличаются от параметров „квазиобъема“ пленки.

5. Заключение

Таким образом, из результатов исследования токов, ограниченных пространственным зарядом, в магнитном поле при его различной ориентации следует, что в пленках PbSnTe:In ловушки (центры локализации) распределены неравномерно по толщине и существенно различны по параметрам вблизи свободной поверхности и границы пленки с подложкой. На качественном уровне это согласуется с необычной трансформацией ВАХ по мере химического удаления (стравливания) верхнего слоя пленки. Для уточнения роли свободной поверхности в наблюдаемых необычных особенностях магнетопольных зависимостей (включая „знакопеременное“ магнетосопротивление при изменении величины B , наличие максимумов, минимумов, полок и т.п.) требуются дополнительные комплексные исследования с направленным изменением параметров верхнего слоя пленок. В настоящее время также недостаточно данных для заключения, имеют ли наблюдаемые особенности отношение к топологическим особенностям PbSnTe:In определенного состава, который может присутствовать, в том числе, и на поверхности исследованных пленок.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-02-00575.

Список литературы

- [1] W.W. Anderson. IEEE J. Quant. Electron., **QE-13** (7), 532 (1977).
- [2] Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов. УФН, **172** (8), 875 (2002).
- [3] В.С. Виноградов, И.Д. Воронова, Г.А. Калюжная, Т.Ш. Рагимова, А.П. Шотов. Письма ЖЭТФ, **32** (1), 22 (1980).
- [4] Su-Yang Xu, Chang Liu, N. Alidoust, M. Neupane, D. Qian, I. Belopolski, J.D. Denlinger, Y.J. Wang, H. Lin, L.A. Wray, G. Landolt, B. Slomski, J.H. Dil, A. Marcinkova, E. Morosan, Q. Gibson, R. Sankar, F.C. Chou, R.J. Cava, A. Bansil, M.Z. Hasan. Nature Commun., **3**, 1192 (2012).
- [5] Chenhui Yan, Junwei Liu, Yunyi Zang, Jianfeng Wang, Zhenyu Wang, Peng Wang, Zhi-Dong Zhang, Lili Wang, Xucun Ma, Shuaihua Ji, Ke He, Liang Fu, Wenhui Duan, Qi-Kun Xue, Xi Chen. Phys. Rev. Lett., **112**, 186801 (2014).
- [6] B.A. Assaf, T. Phuphachong, V.V. Volobuev, A. Inhofer, G. Bauer, G. Springholz, L.A. de Vaulchier, Y. Guldner. Scientific Reports, **6**: 20323 (2016).
- [7] E.V. Fedosenko, A.E. Klimov, D.V. Krivopalov, I.G. Neizvestny, N.I. Petikov, M.A. Torlin, V.N. Shumsky. Appl. Surf. Sci., **78** (4), 413 (1994).
- [8] А.Н. Акимов, А.Э. Климов, С.П. Супрун, В.С. Эпов. Матер. XXI Междунар. симп. „Нанозифика и нанозлектроника“ (Нижний Новгород, 2017) с. 485.
- [9] М. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах (М., Мир, 1973) [M.A. Lampert, P. Mark. *Current Injection in Solids* (Academic Press, N. Y.–London, 1970)].
- [10] Б.А. Акимов, А.В. Никорич, Д.Р. Хохлов, С.Н. Чесноков. ФТП, **23** (4), 668 (1989).
- [11] А.Е. Klimov, V.N. Shumsky. Physica B: Condens. Matter, **404** (23–24), 5028 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of surface on transport phenomena in PbSnTe:In/BaF_2 films

A.N. Akimov¹, A.E. Klimov^{1,2}, S.P. Suprun¹, V.S. Epov¹

¹ Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State Technical University, 630073 Novosibirsk, Russia

Abstract The influence of the surface on current–voltage characteristics of structures based on PbSnTe:In films is studied without and with magnetic field of different orientation ($B \leq 4$ T), including the regime of space charge limited current. Analysis of the features of experimental data obtained at different directions of magnetic field or layer by-layer etching of the films has shown that the contribution of the free surface of films and the interface with the substrate into the transport phenomena were significantly different. This could be explained by difference in parameters of the localization centers near these surfaces.